

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-281314

(43)Date of publication of application : 10.10.2001

(51)Int.Cl.

G01R 33/31

(21)Application number : 2000-090226 (71)Applicant : NATL INST OF
ADVANCED
INDUSTRIAL
SCIENCE &
TECHNOLOGY METI
NIKKISO CO LTD

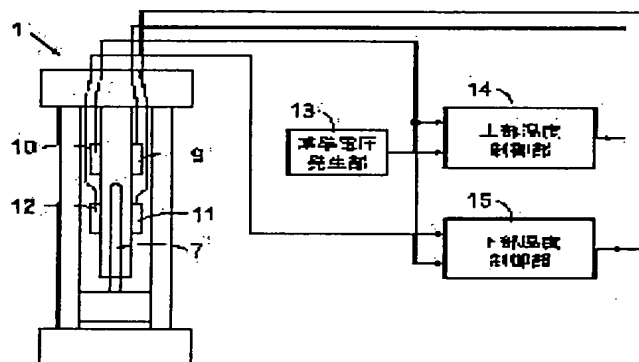
(22)Date of filing : 29.03.2000 (72)Inventor : KANAKUBO
MITSUHISA
AIZAWA TAKASHI
IKUSHIMA YUTAKA
HACHINA JIYUNZOU
YAMAZAKI HIROMI
NAKAGAWA KAZUO

(54) TEMPERATURE-VARIABLE MAGNETIC RESONATOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a temperature-variable magnetic resonator capable of precisely controlling the sample temperature of a supercritical fluid, keeping the sample temperature of an observation area evenly, and changing the sample temperature in a short time.

SOLUTION: This resonator is provided with a detection container formed into a cylinder having a central axis in the vertical direction for detecting a



magnetic resonance signal of a sample and housing a fluid as a heating medium inside, a measurement sample housing part 7 arranged inside the fluid



of the detection container and housing the sample for measurement, a plurality of heaters 9, 11 arranged in the vertically different positions inside the detection container, a plurality of temperature detectors 10, 12 arranged in compliance with the heaters and detecting temperature of the heaters or that of fluid around the heaters, and a temperature controlling means 14, 15 driving the heaters corresponding to the temperature detected by the temperature detectors and controlling the temperature to a predetermined temperature.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.05.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3420737

[Date of registration] 18.04.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-281314
(P2001-281314A)

(43)公開日 平成13年10月10日 (2001. 10. 10)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テ-マコ-ト (参考)

G 0 1 R 33/31

G 0 1 N 24/02

5 1 0 F

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願2000-90226(P2000-90226)

(22)出願日 平成12年3月29日 (2000. 3. 29)

(71)出願人 301000011

経済産業省産業技術総合研究所長
東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(74)上記1名の復代理人 100106770

弁理士 円城寺 貞夫 (外1名)

(71)出願人 000226242

日機装株式会社
東京都渋谷区恵比寿3丁目43番2号

(74)上記1名の代理人 100106770

弁理士 円城寺 貞夫 (外1名)

(72)発明者 金久保 光央

宮城県仙台市宮城野区苦竹4丁目2番1号
東北工業技術研究所内

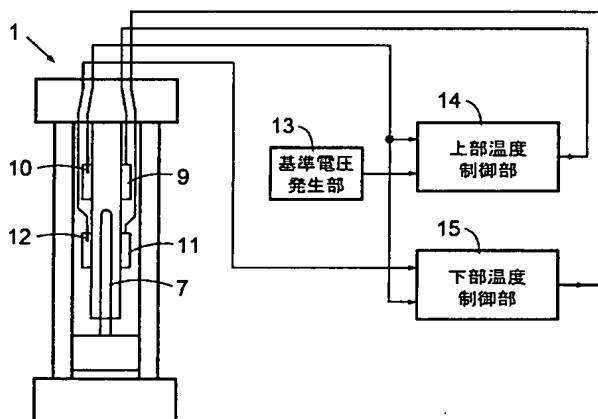
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 温度可変磁気共鳴装置

(57)【要約】

【目的】超臨界流体の試料温度を精密に制御するとともに観測領域の試料温度を均一に保持することが可能であり、また、短時間に試料温度の変更を行うことのできる温度可変磁気共鳴装置を提供する。

【構成】試料の磁気共鳴信号を検出するために上下方向の中心軸を有する筒状に形成され、内部に加熱媒体としての流体を収納した検出容器と、前記検出容器内の前記流体内に配置され、前記試料を収納して測定するための測定試料収納部7と、前記検出容器内の互いに異なる上下方向位置に配置された複数の加熱器9、11と、前記加熱器のそれぞれに対応して複数設けられ、前記加熱器またはその近傍の前記流体の温度を検出する温度検出器10、12と、前記温度検出器により検出する温度をそれに対応する前記加熱器を駆動して所定温度に制御する温度制御手段14、15とを有する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】試料の磁気共鳴信号を検出するために上下方向の中心軸を有する筒状に形成され、内部に加熱媒体としての流体を収納した検出容器（2）と、前記検出容器（2）内の前記流体内に配置され、前記試料を収納して測定するための測定試料収納部（7）と、前記検出容器（2）内の互いに異なる上下方向位置に配置された複数の加熱器（9、11）と、前記加熱器（9、11）のそれぞれに対応して複数設けられ、前記加熱器（9、11）またはその近傍の前記流体の温度を検出する温度検出器（10、12）と、前記温度検出器（10、12）により検出する温度をそれに対応する前記加熱器（9、11）を駆動して所定温度に制御する温度制御手段（14、15）とを有する温度可変磁気共鳴装置。

【請求項 2】試料の磁気共鳴信号を検出するために上下方向の中心軸を有する筒状に形成され、内部に加熱媒体としての流体を収納した検出容器（2）と、前記検出容器（2）内の前記流体内に配置され、前記試料を収納して測定するための測定試料収納部（7）と、前記検出容器（2）内の前記測定試料収納部（7）の上方位置に配置された上部加熱器（9）と、前記検出容器（2）内の前記測定試料収納部（7）の下方位置に配置された下部加熱器（11）と、前記上部加熱器（9）またはその近傍の前記流体の温度を検出する上部温度検出器（10）と、前記下部加熱器（11）またはその近傍の前記流体の温度を検出する下部温度検出器（12）と、前記上部温度検出器（10）により検出する温度を前記上部加熱器（9）を駆動して所定温度に制御するとともに、前記下部温度検出器（12）により検出する温度を前記下部加熱器（11）を駆動して前記所定温度に制御する温度制御手段（14、15）とを有する温度可変磁気共鳴装置。

【請求項 3】請求項 2 に記載した温度可変磁気共鳴装置であって、前記温度制御手段（14、15）は、前記上部温度検出器（10）により検出した温度が前記設定温度に一致するように前記上部加熱器（9）を駆動し、かつ、前記下部温度検出器（12）により検出した温度が前記上部温度検出器（10）により検出した温度に一致するように前記下部加熱器（11）を駆動するものである温度可変磁気共鳴装置。

【請求項 4】請求項 2 に記載した温度可変磁気共鳴装置であって、前記温度制御手段（14、15）は、前記下部温度検出器（12）により検出した温度が前記設定温度に一致するように前記下部加熱器（11）を駆動し、かつ、前記上部温度検出器（10）により検出した温度が前記下部温度検出器（12）により検出した温度に一致するよう

に前記上部加熱器（9）を駆動するものである温度可変磁気共鳴装置。

【請求項 5】請求項 2～4 のいずれか 1 項に記載した温度可変磁気共鳴装置であって、前記上部温度検出器（10）は前記上部加熱器（9）と一体に設けられ、前記下部温度検出器（12）は前記下部加熱器（11）と一体に設けられている温度可変磁気共鳴装置。

【請求項 6】請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載した温度可変磁気共鳴装置であって、前記検出容器（2）の内面には、上下方向の熱交換壁が設けられている温度可変磁気共鳴装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、試料温度を所定の温度に保持して磁気共鳴現象を測定する磁気共鳴装置に関し、特に超臨界流体、または超臨界流体に溶存する試料の物性測定を目的とする磁気共鳴装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】試料流体を超臨界状態としたいわゆる超臨界流体の物性測定においては、測定試料は高圧、場合によっては高温・高圧の環境下であり、特定温度近傍の微細な温度変化にともなって物性が大きく変化することが多い。例えば、図 1 は臨界点近傍における水の温度と密度との関係である。水の臨界圧は 22.1 MPa、臨界温度は 374℃である。図 1 から明らかなように、圧力 10～30 MPa、特に 25 MPa 以下の範囲で温度に対する密度変化が非常に大きいことが示されている。したがって超臨界環境にある流体試料の磁気共鳴測定においては、高圧容器内の流体試料全般にわたり温度の精密な制御が望まれるとともに、観測領域の試料温度偏差を極限まで抑え得ることが望まれる。

【0003】図 2 は、磁気共鳴試料の温度可変装置に関わる従来技術の一例である。この温度可変装置はいわゆる送風二重管方式である。試料温度は、外部の空気ポンプ、工業用エア配管またはコンプレッサなどの送風源 21 から送られる空気または窒素等の不活性気体を通し、気体温度を適切な温度に設定することで制御されている。断熱槽 22 には、寒剤 23 が充填されており空気等の冷却を行う。寒剤 23 は、試料温度を室温以下に設定する場合、または、温度制御の精度を高めるために使用する。低温あるいは室温の気体は加熱器 25 によつて、所要の低温または高温の一定温度に設定される。この温度は、検出器 20 の直前に配置された熱電対 26 で電圧として検知し、検出電圧を温度制御回路 24 によって増幅後、加熱器 25 に負帰還することで、所要の一定温度に保持されている。こうして一定温度に設定された気体を試料の測定部に供給することで試料温度を定温に保持している。

【0004】なお検出器20は磁気共鳴の分極磁場となる直流高磁場中に配置されている。この高磁場は、超伝導磁石、常伝導磁石または永久磁石によって印加される(図示せず)。送風管は熱効率を低下させないよう断熱材に包まれている。検出器20近傍では、さらに検出器回路や分極磁場を形成する磁石回路に不要の温度変化を与えないよう断熱性にすぐれた真空二重管27による熱遮蔽を行い試料温度の漏洩を防止している。検出器20近傍は高磁場にあるため強磁性材料を配置することができない。

【0005】また試料温度の設定精度を良くするには熱電対を試料の観測領域近くに配置することが必要であるが、これは磁気共鳴の高周波磁場を乱すことになる。図2で熱電対26が検出器20外に置かれているのはこれを避けるためである。これらの結果、試料は熱電対26をセンサーとする温度制御ループ外にあり、試料温度の正確な制御は原理的に不能である。一定温度の熱冷風が試料に供給されたとしても、送風圧によって送風熱量は変わる。さらに試料の種類によって試料の熱容量は同一でなく、試料ごとに温度が変わってしまうことも起こり得る。

【0006】このため、従来の送風二重管方式を用いた場合には、測定試料の温度をあらかじめ直接測定し校正しておくことが必要であり、さらに、装置が設置されている環境を、測定時にも校正時と同一に保たねばならないという困難を伴う。さらに、そのような校正を行ったとしても、熱冷風は試料の上方もしくは下方の一方からのみ供給されるため、試料全域にわたり温度偏差の発生を防ぐことは実質上できない。

【0007】また試料温度を正確に知るため、熱冷風の排気口30に別の熱電対を加え、熱冷風の送風口および排気口両側における温度を測定し、試料温度を校正し、前述の原因による試料温度の誤差を補正したとしても、煩わしい操作となるわりには精度向上が期待できない。これら事情により、特に超臨界環境における磁気共鳴測定に従来の温度可変技法はとうてい用いることができない。

【0008】最近になり、超臨界流体の磁気共鳴測定を目的とする温度可変装置も提案されるようになった。図3は、そのような温度可変装置を備えた検出器の例を示す図である。この検出器は、論文「M.K.Hoffman and M.S.Conradi: "Nuclear Magnetic Resonance Probe for Super-critical Water", Rev.Sci.Instrum., 68(1), p.159, 1997」に記載されたものである。この検出器100は、試料管7中の試料の測定位置の上下に一对の上部加熱器9および下部加熱器11を配置し、加熱源を二分割して上下より試料を加熱している。けれども試料温度については、軸方向すなわち上下方向の試料温度の測定が容易になると述べるにとどまっている。

【0009】この検出器100の場合、封じられた高耐

圧の検出容器2内では気体の対流のため、上部は下部よりも高温の傾向にある。このため、上下に配置された上部加熱器9および下部加熱器11は直列接続され、かつ上部加熱器9には可変抵抗を並列に接続している。その上で検出容器2内の熱電対を上下動させ、試料の温度差を測定しながら、上部発熱量を下部発熱量よりも低くなるように可変抵抗を調整する。また対流による試料域の温度変化を減少するためとして、検出器100内部にはセラミックス片を充填している。このように、操作は煩雑であり、試料領域の温度偏差を極小にする方法および温度の均一度については記載されず、保証もされていない。

【0010】図4は、高温・高圧核磁気共鳴測定検出器にかかわる温度可変装置の他の例を示すものである。これは、論文「M.de Langen and K.O.Prins, "NMR probe for high pressure and high temperature", Rev.Sci.Instrum. 66(11), November 1995」に記載されたものである。以下にその動作を要約する。

【0011】検出器40の圧縮成型された断熱材41内に、チタン合金からなる高耐圧のシリンダ42を配置し、その内部空間に試料を導入する。全体は超伝導磁石の軸方向に挿入され、磁場は図の上下方向にかかる。したがって、磁気共鳴信号検出の高周波コイル43は磁場と直交する方向に配置されている。試料空間は底部プラグ44を締付ナット45によりシリンダ42に固定することによって密封されている。シリンダ42の外壁には溝が設けられ、加熱器46がその溝に埋め込まれている。

【0012】第2の加熱器47が、締付ナット45に密着するアルミニウムからなる底部ブロック48の側面に巻かれている。検出器40の容器の底板51は銅製で、過熱および外部の超伝導磁石への熱漏洩を避けるため冷却水が流されている。容器底面の温度は、底部ブロック48に配置された白金抵抗線49と標準抵抗とを比較して、所定の温度に制御される。さらに、検出器40の底面と中央に設けられた差動熱電対50、50により、容器中央部が底面と等温になるよう加熱器46に加熱電力を供給する。なお、検出器40の側面は薄い銅材で包まれている。

【0013】この検出器40では、底面の底部ブロック48を所要温度に保ち、上部チタン合金のシリンダ42をこれと等温に保つよう温度が制御されるが、なお幾つかの問題が残されている。

【0014】第1は温度設定の時間遅れが長いことである。これは温度変動の平均化をチタン合金、アルミニウムの金属ブロックに依存していることに基因する。金属は熱伝導率は高いけれども、熱容量もまた大きい。金属ブロックは比較的早い熱変動を平均化するには有用であるが、温度可変測定するときには、設定温度への到達時間は長くなり、温度変更または掃引の周期の制限となる。

【0015】第2は前記時間遅れと関連するが、温度変

更時に平衡に達するまでには、熱流にともない、検出器内部に温度勾配を生じている。しかも内部温度分布を確認する手段が与えられていない。3次元温度拡散は媒体の分布のみならず、初期条件にも影響され、その校正は複雑・困難である。しかも磁気共鳴測定における前述の事情から、試料の測定位置に温度センサーを配置できないので、このような場合、熱平衡に達したと見なされるまで、必要以上に待ち時間を設けることになる。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】 以上のように、現在知られている温度可変磁気共鳴装置用の検出器では、それぞれに問題点があり、超臨界状態の測定試料の物性測定において、試料の温度の設定精度を十分に高精度にすることができず、また、試料の温度の均一性も十分ではなく、さらに、試料温度を変更しながら測定を行う際にも、温度が安定するまでに時間がかかりすぎ測定作業の作業能率が悪かった。

【0017】 本発明は、超臨界流体の試料温度を精密に制御するとともに観測領域の試料温度を均一に保持することが可能であり、また、短時間に試料温度の変更を行うことのできる温度可変磁気共鳴装置を提供する。

【0018】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するために、本発明の温度可変磁気共鳴装置は、試料の磁気共鳴信号を検出するために上下方向の中心軸を有する筒状に形成され、内部に加熱媒体としての流体を収納した検出容器と、前記検出容器内の前記流体内に配置され、前記試料を収納して測定するための測定試料収納部と、前記検出容器内の互いに異なる上下方向位置に配置された複数の加熱器と、前記加熱器のそれぞれに対応して複数設けられ、前記加熱器またはその近傍の前記流体の温度を検出する温度検出器と、前記温度検出器により検出する温度をそれに対応する前記加熱器を駆動して所定温度に制御する温度制御手段とを有するものである。

【0019】 また、本発明の温度可変磁気共鳴装置は、試料の磁気共鳴信号を検出するために上下方向の中心軸を有する筒状に形成され、内部に加熱媒体としての流体を収納した検出容器と、前記検出容器内の前記流体内に配置され、前記試料を収納して測定するための測定試料収納部と、前記検出容器内の前記測定試料収納部の上方位置に配置された上部加熱器と、前記検出容器内の前記測定試料収納部の下方位置に配置された下部加熱器と、前記上部加熱器またはその近傍の前記流体の温度を検出する上部温度検出器と、前記下部加熱器またはその近傍の前記流体の温度を検出する下部温度検出器と、前記上部温度検出器により検出する温度を前記上部加熱器を駆動して所定温度に制御するとともに、前記下部温度検出器により検出する温度を前記下部加熱器を駆動して前記所定温度に制御する温度制御手段とを有するものである。

【0020】 また、上記の温度可変磁気共鳴装置において、前記温度制御手段は、前記上部温度検出器により検出した温度が前記設定温度に一致するように前記上部加熱器を駆動し、かつ、前記下部温度検出器により検出した温度が前記上部温度検出器により検出した温度に一致するように前記下部加熱器を駆動するものであることが好ましい。

【0021】 また、上記の温度可変磁気共鳴装置において、前記温度制御手段は、前記下部温度検出器により検出した温度が前記設定温度に一致するように前記下部加熱器を駆動し、かつ、前記上部温度検出器により検出した温度が前記下部温度検出器により検出した温度に一致するように前記上部加熱器を駆動するものであることが好ましい。

【0022】 また、上記の温度可変磁気共鳴装置において、前記上部温度検出器は前記上部加熱器と一体に設けられ、前記下部温度検出器は前記下部加熱器と一体に設けられていることが好ましい。

【0023】 また、上記の温度可変磁気共鳴装置において、前記検出容器の内面には、上下方向の熱交換壁が設けられていることが好ましい。

【0024】

【発明の実施の形態】 本発明の実施の形態について図面を参照して説明する。図5は、本発明の温度可変磁気共鳴装置における温度制御部および磁気共鳴検出器の主要部を示す図である。本発明における温度制御部は、図5に示すように二重帰還方式となっている。図6は、温度可変磁気共鳴装置における検出器1の構成を示す図である。検出器1は、図3に示した超臨界磁気共鳴の検出器100に対して、耐圧容器構造と加熱器の配置および検出機能に関する同等の基本機能を備えており、さらに、温度制御部を含めて、試料温度の設定精度および均一度を格段に向上できるという新規な機能を備えている。以下、図5および図6により、本発明の動作と構造を説明する。

【0025】 図6の検出器1は、高耐圧、高耐熱の検出容器2に、上部プラグ3が上部ナット4により固定され、下部プラグ5が下部ナット6により固定されて構成される。この検出器1では、試料は、検出容器2の下部に設けられた導入口（図示せず）から試料管7内に導入される。検出容器2の内部では、試料は、気密を保ちながら自由に摺動できる加圧ピストン72により試料管7内に密閉されている。試料導入後、加圧ピストン72を外部から不活性ガスやオイルなどによって加圧し、試料をその臨界圧を超える圧力まで加圧できる。不活性ガスにはアルゴン、窒素などが用いられる。なお、加圧ピストンにかえて加圧ペローズを用いるようにしてもよい。

【0026】 一方、試料管7内の試料は、上下に配置された一対の加熱器、すなわち上部加熱器9および下部加熱器11によって臨界温度以上の温度に加熱できる。圧

力、温度ともに臨界点を超えれば流体はいわゆる超臨界状態に達する。ちなみに、水の場合では、臨界圧は 22.1 MPa (218 気圧)、臨界温度は 374℃であり、二酸化炭素ガスでは、臨界圧は 7.37 MPa (72.8 気圧)、臨界温度は 31.1℃である。検出容器 2 は、臨界温度および臨界圧に充分耐える材質・強度に設計されることはあらためていうまでもない。

【0027】検出器 1 は試料核スピンの分極磁場を印加する外部磁石の磁場に挿入される。多くの場合、外部磁石は超伝導磁石であり、検出器 1 はソレノイド内の常温空間に挿入される。常伝導磁石または永久磁石を用いる場合は、検出器 1 は磁極間隙の中に挿入される。検出器 1 の加熱熱量が超伝導磁石に漏洩するときは、冷媒としての液体ヘリウムの消費量を増加させる。常伝導磁石の磁極片に熱が漏洩する場合は、磁場の標動、磁場均一度の変化など磁気共鳴測定に好ましくない影響を与える。永久磁石使用の場合はこの傾向はいっそう大きい。

【0028】これに対しては、例えば、検出器 1 の検出容器 2 外周に配水管を設け、これに常温あるいは恒温の水を循環して検出器 1 内部からの熱漏洩を除去し、磁石の温度変化を防止することも有効である。また、このことは、検出容器 2 の内壁から外部に向かうほぼ均一な熱伝導を促し、後述の上部加熱器 9 および下部加熱器 11 の制御により試料温度を定温に保つことが可能になっている。

【0029】超臨界状態にある試料は、化学的活性が極めて高くなることがあるので、試料管 7 は、それに充分耐えられる特殊なセラミックス、アルミナ等、安定な材料でつくられ、試料管台座 71 に固定配置されている。試料管台座 71 は、通気窓を備えた接合部材によって下部プラグ 5 に固定されている。また、試料管台座 71 の外周面と検出容器 2 の内面との間には間隙が設けられている。このため、下部プラグ 5 に設けられた導入孔 52 から導入された高圧の不活性気体は、検出容器 2 内に一様な圧力となるように拡散される。

【0030】試料管 7 の内部にはセラミックロッド 73 が挿入されている。セラミックロッド 73 は、加圧ピストン 72 による加圧によって試料管 7 内をなめらかに摺動でき、試料の大部分を温度が均一な観測領域に配置できるよう設計されている。一方、試料管台座 71 上部の検出容器 2 内の空間には不活性気体が充填されているが、試料管 7 に隔てられて測定試料と接することはない。

【0031】下部プラグ 5 に設けられた導入孔 52 から、不活性気体を高圧導入すれば、加圧ピストン 72 を経由して、試料管 7 内の試料と検出容器 2 内の不活性ガスは等しく加圧される。このため、試料管 7 は高耐圧にする必要はなく、管壁の厚さを適切に薄くして小型に仕上げることができる。これにより、試料管 7 外面に配置した磁気共鳴の検出コイル 8 を小型にすることができ、

試料容積に対するいわゆる占積率の低下を避けるのに有効である。また、試料管 7 を薄く仕上げることにより、試料管 7 の熱容量を小さくできる。試料管 7 の温度制御は、熱容量の低い不活性気体によるので、試料管 7 の温度を気体温度に充分に等しくするには試料管 7 の熱容量は小さい方がよい。

【0032】ここで分極磁場に超伝導磁石を用いる場合は、磁場は検出器 1 の軸方向（上下方向）に印加されるので、共鳴信号はこれと直交する方向に誘起する。したがって、検出コイル 8 は試料管 7 の軸方向に直交した共鳴による高周波磁場を検出するいわゆるサドル型（ヘルムホルツ型）に配置されている。検出された共鳴信号は同軸ケーブルにより、上部プラグ 3 の貫通端子を通し外部同調回路に伝送される。

【0033】試料温度を可変制御する加熱器として、測定位置の試料の上下に上部加熱器 9 および下部加熱器 11 を配置している。そして、上部加熱器 9 には上部加熱器 9 の温度を検出するための上部温度検出器 10 が、下部加熱器 11 には下部加熱器 11 の温度を検出するための下部温度検出器 12 が設けられている。これらの加熱器としては例えば電熱ヒーターが使用でき、温度検出器としては熱電対による検出器が使用できる。

【0034】図 5 に示すように、上部温度検出器 10 および下部温度検出器 12 からの温度検出信号（熱電対起電力）は上部プラグ 3 より外部に導かれ、それぞれ上部加熱器 9 および下部加熱器 11 を制御する上部温度制御部 14 および下部温度制御部 15 の信号入力端子に接続される。試料管 7 に封入された試料の超臨界磁気共鳴を測定するときは、前述のように、検出器 1 の上部が下部よりも高温になる傾向がある。このため、上部温度検出器 10 の温度検出信号を上部温度制御部 14 の信号入力として入力し、この上部温度制御部 14 の基準入力には、温度制御の目標値となる基準電圧を加える。基準電圧は、基準電圧発生部 13 で変更可能に発生され、試料の目標温度に対応する値に設定されている。

【0035】上部温度制御部 14 は両入力の差電圧を増幅し、これに比例する電力を上部加熱器 9 に供給し加熱駆動する。この負帰還ループの制御動作によって、上部温度を所定の温度に設定することができる。設定誤差すなわち制御の定常偏差は、上部温度制御部 14 のループゲインを高くする、あるいは積分制御を併用する等の通常の制御技術を使用することで減少させることができ、高精度で所定の温度に設定することが可能である。

【0036】下部温度制御部 15 は、基準入力として上部温度検出器 10 の温度検出信号を入力する。そして信号入力には下部温度検出器 12 の温度検出信号を入力する。下部温度制御部 15 の制御動作は上部温度制御部 14 と同様であり、下部加熱器 11 には、上部温度検出器 10 と下部温度検出器 12 の温度検出信号が等しくなるような駆動電力が供給される。こうして、本発明によれ

ば、検出容器 2 内の流体試料全般にわたり温度を制御できるとともに、観測領域を挟む上部および下部の温度が等しくなるように制御することができる。その結果、測定試料を含む適切に広い空間の温度勾配を著しく減少させることができ、測定試料の温度もまた均一化される。

【0037】超臨界流体試料を試料管 7 内の下部から上部に貫流させて測定する場合は、試料から周囲への熱の漏洩により試料上部の温度が低下する傾向となる。その場合は、前述の場合とは逆に、下部温度制御部 15 の基準入力として基準電圧発生部 13 からの基準電圧を入力し、上部温度制御部 14 の基準入力には下部温度検出器 12 からの温度検出信号を入力する。これによって、試料を挟む上方から下方にわたる領域を均一な温度分布で高精度の設定温度に制御することができる。

【0038】以上説明したように、検出容器 2 内部の伝熱媒体として流体を用いることにより、その流動性と対流とによって伝熱速度は向上し、温度制御の時間遅れも著しく減少する。また、容器内部には対流気体の流動に適切な空間を設けるが、限られた空間内部では気体の攪拌は充分ではないことも起こる。このような場合には、容器内壁面に小さいが温度偏差が生じる。

【0039】このような温度偏差を平均化し、減少するために、検出容器 2 の内壁面には熱伝導度の良い金属を適切な厚みをもって配置し、かつ、外壁との間に適切な厚さの熱絶縁層を挟むことが有効である。可能であれば、容器の内部空間に、熱伝導度が高く且つ熱容量の大きい金属層と熱絶縁層とを複数層重ねて配置してもよい。これによって、内壁表面における容器の内周方向および軸方向の熱移動は、外壁方向への熱漏洩よりも容易になり、内表面の温度偏差は平滑化される。

【0040】内部空間の温度偏差が減少するにつれて、温度勾配に依存する気体の流動は減少し、気体流動による温度偏差補正機能は低下する。これを補うのが前述の容器内壁面の金属層である。この機能をさらに向上するには、適切な厚みしたがって熱容量を備える金属壁に加えて、その内面と熱媒体としての流体との接触面積を増大することも有益である。内部金属層（金属壁）の内面上下方向に、金属壁（フィン）を設けると、流体の熱対流を促進するとともに、内壁と流体との熱交換機能を向上させることができる。

【0041】以上の実施の形態においては、加熱器および温度検出器の組を試料測定位置の上部と下部にそれぞれ設けるようにしたが、このように 2 組の加熱器および温度検出器を設けるだけでなく、さらに多くの組の加熱器および温度検出器を設けるようにしてもよい。例えば、3 組あるいは 4 組の加熱器および温度検出器を設けてもよい。そして、その複数組の加熱器および温度検出器に対応させて温度制御部を設け、それぞれの位置の温度が等しくなるように温度制御を行う。

【0042】また、以上の実施の形態においては、温度

検出器を加熱器と一体に設け、温度検出器によりそれぞれの加熱器の出力温度を検出するようにしているが、温度検出器を加熱器の近傍位置に設け加熱器近傍の流体の温度を検出するようにしてもよい。

【0043】

【発明の効果】本発明は、以上説明したように構成されているので、以下のような効果を奏する。

【0044】検出容器内の互いに異なる上下方向位置に配置された複数組の加熱器と温度検出器を設けるようにしたので、試料の測定領域を含む広い領域を均一な温度分布でかつ高精度の設定温度に制御することができる。また、流体を介して加熱制御を行うようにしたので、温度制御の時間遅れを著しく減少させることができ、試料の設定温度を変更しながら行う測定も能率よく実行することができる。

【0045】検出容器内の互いに異なる上下方向位置に配置された 2 組の加熱器と温度検出器を設けるようにしたので、最小限の加熱器と温度検出器を配置して、試料の測定領域を含む広い領域を均一な温度分布でかつ高精度の設定温度に制御することができる。また、流体を介して加熱制御を行うようにしたので、温度制御の時間遅れを著しく減少させることができ、試料の設定温度を変更しながら行う測定も能率よく実行することができる。

【0046】検出容器内の互いに異なる上下方向位置に配置された 2 組の加熱器と温度検出器のそれぞれに対して、温度制御手段により温度制御を行うようにしたので、試料の温度分布傾向に対して最適の制御方式を選択でき、広範囲の磁気共鳴測定において均一な温度分布でかつ高精度の試料温度の制御を行うことができる。

【0047】検出容器の内面に上下方向の熱交換壁を設けるようにしたので、流体の熱対流を促進するとともに、内壁と流体との熱交換機能を向上させることができ、さらに均一な温度分布を達成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】図 1 は、高圧条件下における水の温度と密度との関係を示す図である。

【図 2】図 2 は、磁気共鳴試料の温度可変装置に関わる従来技術の一例である。

【図 3】図 3 は、超臨界流体の磁気共鳴測定を目的とする温度可変装置の従来技術の一例である。

【図 4】図 4 は、超臨界流体の磁気共鳴測定を目的とする温度可変装置の従来技術の他の例である。

【図 5】図 5 は、本発明の温度可変磁気共鳴装置における温度制御部および磁気共鳴検出器の主要部を示す図である。

【図 6】図 6 は、温度可変磁気共鳴装置における検出器の構成を示す図である。

【符号の説明】

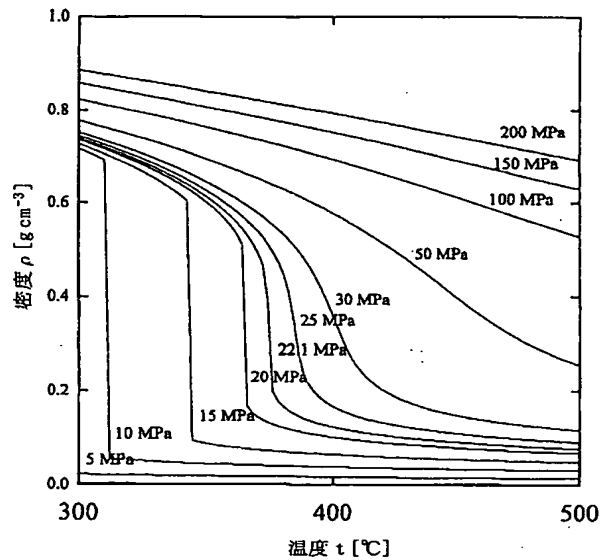
1 … 検出器

2 … 検出容器

11

- 3…上部プラグ
- 4…上部ナット
- 5…下部プラグ
- 6…下部ナット
- 7…試料管
- 8…検出コイル
- 9…上部加熱器
- 10…上部温度検出器
- 11…下部加熱器
- 12…下部温度検出器
- 13…基準電圧発生部
- 14…上部温度制御部
- 15…下部温度制御部
- 20…検出器
- 21…送風源
- 22…断熱槽
- 23…寒剤
- 24…温度制御回路
- 25…加熱器

【図 1】

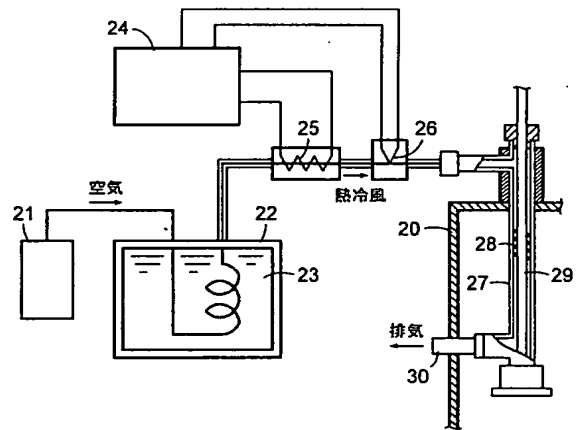


12

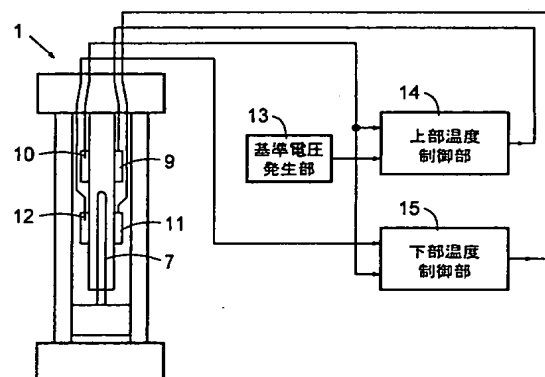
- 26…熱電対
- 27…真空二重管
- 30…排気口
- 40…検出器
- 41…断熱材
- 42…シリンダ
- 43…高周波コイル
- 44…底部プラグ
- 45…締付ナット
- 46…加熱器
- 47…第2の加熱器
- 48…底部ブロック
- 49…白金抵抗線
- 50…差動熱電対
- 51…底板
- 52…導入孔
- 71…試料管台座
- 72…加圧ピストン
- 73…セラミックロッド

10

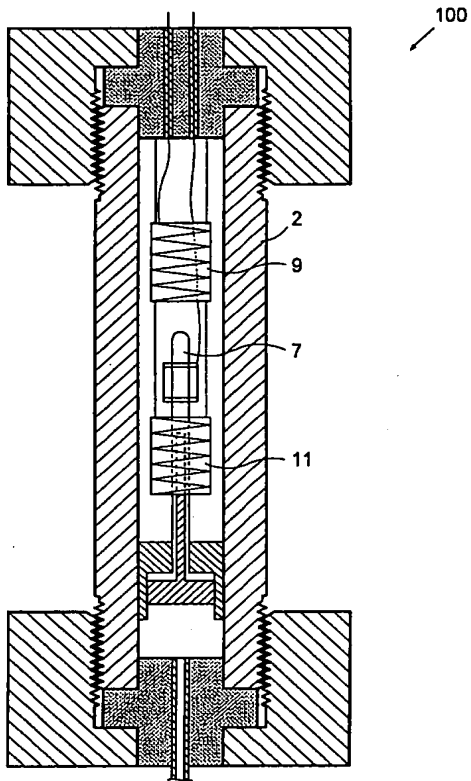
【図 2】



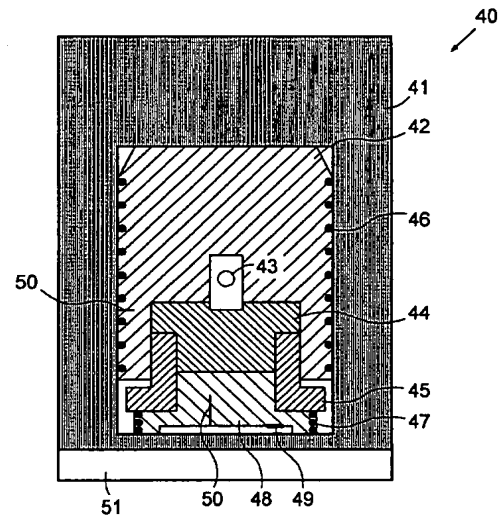
【図 5】



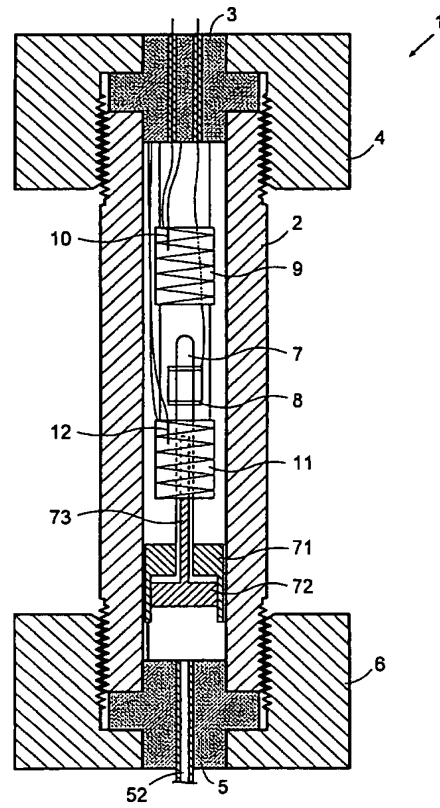
【図 3】



【図 4】



【図 6】



フロントページの続き

(72)発明者 相澤 崇史
宮城県仙台市宮城野区苦竹4丁目2番1号
東北工業技術研究所内
(72)発明者 生島 豊
宮城県仙台市宮城野区苦竹4丁目2番1号
東北工業技術研究所内

(72)発明者 八名 純三
東京都渋谷区恵比寿3丁目43番2号 日機
装株式会社内
(72)発明者 山崎 博実
東京都渋谷区恵比寿3丁目43番2号 日機
装株式会社内
(72)発明者 中川 和雄
東京都日野市栄町4丁目3番55号